

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 57041396 A

(43) Date of publication of application: 08.03.82

(51) Int. Cl **C25D 5/12**
 // **C23C 9/00**

(21) Application number: 55115967

(22) Date of filing: 25.08.80

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP
(72) Inventor: HIGUCHI YUKINOBU
 KAMATA MINORU
 TANO KAZUHIRO
 FUJINAGA MINORU
 FUSHINO TETSUO

(54) PRODUCTION OF PB-SN ALLOY PLATED STEEL PLATE**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a titled steel plate having less pinholes and superior corrosion resistance by applying Ni or Ni alloy plating extremely thinly on the surface of the steel plate then plating Pb and Sn superposedly, followed by hot melting treatment at specific temp.

CONSTITUTION: Ni or Ni alloy plating is applied as an underlying layer on the surface of a steel plate to 0.01W1 μ m thicknesses. Thence, Sn and Pb are plated

superposedly preferably in this order, following to which the steel plate is subjected to hot melting treatment at 232W450°C temps. In this case, it is preferable to heat the same within a range of 232W327°C temps. and to carry out alloying and sealing treatments simultaneously.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑫特許公報(B2) 昭57-61833

⑬Int.Cl.³C 25 D 5/12
// C 23 C 9/00
C 25 D 5/50

識別記号

101

序内整理番号

6575-4K
7333-4K
6575-4K

⑭公告 昭和57年(1982)12月27日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑮Pb-Sn型合金メッキ鋼板の製造法

⑯特 願 昭55-115967

⑰出 願 昭55(1980)8月25日

⑱公 開 昭57-41396

⑲昭57(1982)3月8日

⑳発明者 橋口征順

北九州市戸畠区沢見1丁目5-7
-208

㉑発明者 渡田稔

北九州市戸畠区椎ノ木16-54

㉒発明者 田野和広

中間市大字中間7543-7

㉓発明者 藤永実

福岡県宗像郡宗像町日の里7丁目

14-11

㉔発明者 伏野哲夫

北九州市戸畠区沢見1-5-30

㉕出願人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番

3号

㉖代理 人 弁理士 吉島寧

㉗特許請求の範囲

1 鋼板表面に電気メッキ法により厚さ0.01~1.00μのNi又はNi合金メッキを施した後、Pb及びSnを単独に電気メッキ法により重ねメッキし、続いて温度232~450℃で加熱溶融処理することを特徴とするPb-Sn系合金メッキ鋼板の製造法。

2 加熱溶融処理を232℃~327℃で行う特許請求の範囲第1項に記載するPb-Sn系合金メッキ鋼板の製造法。

3 鋼板表面に下地メッキ層として電気メッキ法によりNi又はNi合金メッキを0.01~1μの厚さ施し、次いで電気メッキ法によりSnメッキ層を施してからPbメッキを行なつて、温度

232℃~327℃の範囲で加熱溶融処理を行なう特許請求の範囲第1項に記載するPb-Sn系合金メッキ鋼板の製造法。

発明の詳細な説明

5 本発明はピンホールの少ないしかも耐食性に優れた鉛-錫系合金メッキ鋼板の製造法に関するものである。

従来からPbとSnの合金メッキ鋼板、所謂ターンメッキ鋼板は、その優れた耐食性、加工性、半田性等の利点を有し、ガソリンタンク用素材或いは電気器具用素材として使用されている。特にPb-Sn系合金自体の強度状態における優れた耐食性、及び加工性のためガソリンタンク用素材としての用途が著しく多い。特に、最近は石油事

15 情の逼迫により、自動車用燃料としてガソリンにメチルアルコール、エチルアルコール、メチルターシャリーブチルエーテル等を混入したアルコール含有ガソリン(所謂ガソホール)や100%アルコールが使用される傾向にある。従つて、従来

20 以上にピンホールの少ない、耐食性に優れたPb-Sn系合金メッキ鋼板の開発が要望されている。

従来から知られているPb-Sn合金メッキ法のうち、

(1) 溶融メッキ法としてPb-Sn合金の溶融メッキ浴に鋼材料を脱脂、酸洗等の前処理を行ない、フランクス処理後溶融メッキ浴に所定時間浸漬後メッキ量調整を行なつて製造されている。しかし、鋼材表面と溶融Pb-Sn型合金メッキ浴は一般に反応性にとほしいため、その反応性を増加させピンホールを減少させるため鋼材表面の表面粗度の調整による被表面積の増加、或いは前処理酸洗の強化等の対策が採られている。又、Pb金属は一般に酸化され易い金属のため、メッキ調整時にピンホールを生成しやすい。メッキピンホールにおいても数々の対策が採られている。しかしながら、必ずしも上記の如き対策だけでは万全とは云い難く、必ずしも充分満

3

足すべき耐食性が得られているとは云い難い。

(2) 電気メッキ方法としてPbとSn合金の電気メッキ法による合金メッキ法が知られているが、従来から知られているように、鋼材より貴(カソーディック)な金属の電気メッキ法ではピンホールの発生が避けがたく、PbとSnの合金メッキ法においても同様であり充分満足すべき耐食性が得られているとは云い難い。

本発明は、これらの欠点を改良して、ピンホールの少ない、耐食性の優れたPb-Sn系合金メッキ法に関する。

すなわち、本発明は

(1) 鋼材表面に下地メッキ層として電気メッキ法によりNiメッキ層成いはNi合金メッキ層を0.01~1μの厚さで施し、次いで該表面に電気メッキ法によりPb及びSn金属を単独に重ねメッキを行なつてから、温度232℃以上~450℃の範囲で加熱溶融処理を行ない、鋼表面にNi-Sn系合金被覆層を生成せしめると共に、該合金層表面にPb-Sn系合金被覆層を形成せしめることを特徴とするPb-Sn系合金メッキ鋼材の製造法である。

(2) 前記重ねメッキ後加熱溶融温度232℃以上~327℃の温度で加熱溶融処理を行ない合金化処理と封孔処理を同時に行なう方法である。

(3) 鋼材表面に下地メッキ層として電気Niメッキ層を0.01~1μの厚さで施し、次いで電気メッキ法によりSnメンキ層を施してからPbメンキを行なつて、温度232℃以上~327℃の範囲の温度で加熱溶融処理を行ない、鋼表面から順にNi-Sn系合金層成いはNi合金とSnとの合金層、Sn濃度の高いPb-Sn系合金層を形成せしめるとともに、表面層がSn濃度の低いPb-Sn系合金成いはPb層からなるPb-Sn系合金メッキ鋼材の製造法である。

次に本発明について詳細に説明する。まず脱脂・酸洗等の前処理により、鋼材表面を電気メッキに適した表面清浄化処理を行なう。Niメッキ成いはNi合金メッキを通常の電気メンキ法により0.01~1μの厚さに施すものであるが、Niメンキ方法は特に規定せずワット浴、スルフアミン酸浴を用いたNiメンキを行なう。通常(電流密度5~300A/dm²、浴温:常温~60℃)

4

で実施される。Niメンキ厚さを0.01~1μの厚さにする理由は0.01μ未満の厚さでは、Ni-Sn系合金層の生成量が充分でなく、耐食性の向上が顕著でない。又1μをこえる厚さでは、効果が飽和すると共に、経済的でなくなるので、1μ以下に限定する。又生成するNi-Sn合金層の加工密着性の面からも1μ以下に限定することが好ましい。下地としてNiメンキのほかNi-Co、Ni-Snメンキなどが行われる。

次いでPb及びSn金属を各々単独に二層メッキを行なわれるが、Pb金属とSn金属の純度で片面当たり10~300g/m²、好ましくは20~150g/m²のメンキを行なうのが好ましい。又、PbとSnのメンキ量は、各々被覆層の構成目的に応じて、狙いとする合金化比率になる様にそのメンキ量を任意に変えることが出来る。

Pb及びSnメンキ法としては従来のメンキ方法で電気メンキを行なえばよく、特に規定しない。

更に、下地Ni合金メンキとしては、Ni-Co、Ni-Sn系合金メンキ等が行なわれるが、これらのメンキ方法についても特に規定せず、通常行なわれている電気メンキ法により行なわれる。例えばNi-Co系合金メンキにおいては、Niメンキのワット浴にCoを含有せしめたメンキ浴、Ni-Sn系合金メンキにおいてはNiとSnを含有する硫酸塩浴、フッ化物系浴等が用いられ、上記のNiと同様のメンキ条件でメンキが行なわれると共に、その厚さは0.01~1μの厚さの下地メンキが行なわれる。この場合もNi下地メンキの場合と同様に、このNi下地合金と上層にメンキされるSnとの加熱溶融処理によつて生成されるNi合金とSnとの合金層の生成量が充分でなく、耐食性の向上が顕著でない。又厚さが1μをこえる場合もNi下地メンキの場合と同様の理由で好ましくない。

例えばPbメンキとして、次のメンキ浴及び電解条件で行われる。

Pb(BF ₄) ₂	200~250g/l
メンキ浴{Free HBF ₄	20~45g/l
H ₃ BO ₃	30~45g/l
電流密度	10~150A/dm ²

電解条件{

浴温 40~50℃

又Snメンキとしては次のメンキ浴及び電解条件

で行われる。

フエノールスルfonyl酸 158/l
メントキ浴 { SnSO₄ 308/l
(フェロスタン浴) ENSA(添加剤) 108/l
電流密度 5~100A/dm²

電解条件 {

浴 温 40~50°C

PbメッキとSnメッキの順序はPbメッキを行なつてからSnメッキを行なつてもよく、又Snメッキを行なつてからPbメッキを行なつてもよいが、以下の理由でSnメッキを行なつてからPbメッキを行なうのが好ましい。

すなわち、加熱溶融処理により短時間でNiメッキ層或いはNi合金メッキ層とSnメッキ層の反応により、Niメッキ或いはNi合金メッキの全部或いは表面の一部が反応して、鋼材表面に

Ni下地メッキの場合には(Ni-Sn)系合金層或いは(Ni)+(Ni-Sn)系合金層の耐食性が良好なNi-Sn系合金層を生成せしめる。又、Ni合金下地メッキの場合にも、その全部或いは一部がSnメッキ層と反応して耐食性の良好な(下地Ni合金層とSnからなる)合金層或いは(下地Ni合金層)と(下地Ni合金層の一部とSnからなる合金層)を生成せしめるのに有利である。従つて、Ni或いはNi合金→Sn→Pbメッキの順序の場合には、最表面が化学的に安定なPb被覆層、最下層に下地メッキ層とSnとの反応合金層或いは下地メッキ層とSnとの反応合金層の生成が可能な耐食被覆材料を得ることが出来る。

本発明において加熱溶融処理を行なうことによつて次に示す効果がある。

(1) PbとSnの合金化処理或いは溶融Sn金属による電気メッキ法により形成されているピンホール部の封孔処理が行われる。

(2) 鋼材表面にNi又はNi合金とSnとの合金層或いはNi及びNi合金層とこれらのSnとの合金層を形成せしめる。

よつて耐食性の優れたNi-Sn系或いはNi合金-Sn系合金被覆層を鋼材表面に有すると共に、耐食性の著しく優れたPb-Sn系合金被覆鋼板を得ることができる。

加熱溶融処理方法において、加熱溶融処理温度はSnの溶融温度(232°C)~450°Cの範囲、

好ましくは232°C~Pbの溶融温度すなわち327°C、特に好ましくは250°C~315°Cである。温度が232°C未満では、Pb及びSnの固体拡散による合金化は可能であるが、合金化処理に長時間要するため好ましくない。又、ピンホール部への溶融金属の溶け込みによる封孔効果が期待できず耐食性の向上効果が得られない。

温度が450°Cを越えては、Pb及びSn金属が溶融し短時間の合金化処理が可能であるが、Pb或いはSn金属の酸化が著しく、外観変色(Pb…茶褐色、Sn…黄色)をもたらすので好ましくない。又溶融処理後凝固迄の過程において、被覆層が流動しやすく、かつ表面張力が比較的大なるため、何らかの原因で発生した凝固核を中心にして凝固しようとすると、平滑な凝固表面が得られない等の欠点を生じる。

従つて、加熱溶融温度は232~450°Cの範囲が好ましい。

次に加熱溶融温度が327°C未満では、溶融したSn金属の拡散によるPb或いはNiとの短時間での合金化処理が可能であると共に、非溶融のPb或いは下地Ni或いはNi合金の電気メッキにより発生したピンホール部の封孔効果が著しく、その耐食性向上が特に優れている。従つて、232°C以上~327°C未満の加熱溶融処理が好ましく、特に処理時間短縮の点から250°C~315°Cが好ましい。

加熱溶融処理における雰囲気は特に規定しないが、大気中、非酸化性雰囲気、フランクス塗布してからの加熱溶融処理のいずれの方式でもよい。特に、外観の金属光沢を得るために、非酸化性雰囲気、或いはフランクス塗布後の加熱溶融処理が望ましい。非酸化性雰囲気としてはN₂ガス、H₂5%含有N₂ガス(Mixガス)等が使用される。

フランクスとしては例えばZnCl₂, ZnCl₂-NH₄Cl, ZnU₂-SnCl₂, フエノールフルfonyl酸Sn, フエノールスルfonyl酸と硫酸の混合物等の水溶液が使用される。

濃度は10~600g/l、好ましくは30~450g/lである。フランクスの塗布方法は、水溶液中に浸漬、スプレー後ロール絞り又は高圧ガスによるワイピングを行ない、そのまま又は乾燥後加熱溶融処理が行われる。ロールコーティング

の場合そのまま又は乾燥後加熱溶融処理が行われる。フランクスの温度は常温~90°Cで乾燥温度: 50°C~300°Cで通常の方法で行われる。

実施例 1

冷延鋼板を脱脂、酸洗を行なつて電気メッキに通した表面清浄化処理を行なつて、鋼板表面に先づ以下の条件でNiメッキを1g/m²施した。

ニソ4 · 6H₂O 240g/l メッキ浴 (NiCl₂ · 6H₂O 45g/l

H₃BO₃

電流密度

電解条件 { 電解時間

温 度

12A/dm²

3秒

45°C

電解条件 { 電流密度 18A/dm²
時 間 6秒

次いで、水洗後各々以下の条件で、Snメッキを行なつて、更にPbメッキを行なつた。

(A) Snメッキ

フェノールスルfonyl酸 10g/l
(H₂SO₄として)

メッキ浴 SnSO₄ 40g/l

H₂SO₄ 58g/l

ENSA(添加剤) 68g/l

電流密度 30A/dm²

電解条件 { 電解時間 5.7秒

浴 温 50°C

(B) Pbメッキ

Pb(BF₄)₂ 120g/l

メッキ浴 (Free HBF₄) 30g/l

H₃BO₃ 20g/l

ハイドロキノン 58g/l

電流密度 40A/dm²

電解条件 { 電解時間 5秒

浴 温 40°C

この結果、鋼板表面に80g/m² (片面当り) のPbメッキ層と10g/m² (片面当り) の

Snメッキ層の二層メッキが得られた。上記電気

二層メッキ鋼板を水洗後温度280°Cで3秒間、

MIXガス中で加熱溶融処理を行なつて、鋼板表

面から順にNiメッキ層、Ni-Sn系合金層

(1.5g/m²)、Sn濃度の高い(平均濃度約

30%Sn)、表面層はPb被覆層からなる合金

30層が得られた。

実施例 3

表面清浄化された冷延鋼板に、実施例のNiメッキ浴を用い12A/dm²で1.8秒間(温度45°C)のNiメッキを施した。次いで水洗後各々以下の条件でSnメッキを行なつてから、更に水洗後Pbメッキを施した。

実施例1のSnメッキ条件に5g/m²のSnメッキを施し、次いで実施例1のPbメッキ浴に添加剤としてAnimal glueを加えたPbメッキ浴を用い、30A/dm²で10秒間のメッキを50°Cで行なつて30g/m²のPbメッキを施した。

次いで、大気中で350°Cで2秒間加熱溶融処理を行なつて、空冷及びミスト・スプレイにより

この結果、鋼板表面に片面当り各々、Niメッキ層1g/m²、Pbメッキ層40g/m²、

Snメッキ層5g/m²の三層重ねメッキが得ら

れた。上記電気メッキ鋼板を水洗後、20g/lのフェノールスルfonyl酸Sn水溶液中に浸漬、

ロール絞りしてフランクスを塗布、乾燥後、300°Cで6秒間加熱溶融処理して、Ni-Sn系合金

層3g/m²とPb-7.5%Sn系合金被覆層

(約43g/m²)を有するPb-Sn系合金メ

ッキ鋼板が得られた。

実施例 2

冷延鋼板を脱脂、酸洗を行なつて電気メッキに通した表面清浄化処理を行なつて、鋼板表面に先づ以下の条件でNiメッキを3g/m²施した。

スルファミン酸ニッケル 300g/l
メッキ浴 (H₃BO₃) 30g/l

9

冷却、約 $1.8 g/m^2$ のNi-Sn系合金層と約11%Sn-Pb系合金被覆層($33.8 g/m^2$)を有するPb-Sn合金メッキ鋼板を得た。

実施例 4

冷延鋼板を脱脂、酸洗を行なつて電気メッキに通した表面清浄化処理を行なつて、鋼板表面に先づ以下の条件でNi-Co系合金メッキ(Ni-50%Co)を $1.2 g/m^2$ 施した。

NiSO₄ · 7H₂O 195g/L
メッキ浴 { CoSO₄ · 7H₂O 35g/L }

NaCl

電流密度

電解条件(電解時間

浴温

15g/L

10A/dm²

4.3秒

50℃ *

10

* 次いで水洗後各々以下の条件でSnメッキを行つてから、更に水洗後Pbメッキを施した。

実施例1のSnメッキ条件で $5 g/m^2$ のSnメッキを施し、次いで実施例1のPbメッキ浴に添加剤としてにかわを加えたPbメッキ浴を用い、 $30 A/dm^2$ で15秒間のメッキを $50^\circ C$ で行なつて $45 g/m^2$ のPbメッキを施した。

次いで、大気中で $290^\circ C$ で2秒間加熱溶融処理を行なつて、空冷及びミスト・スプレイにより冷却、約 $25 g/m^2$ のNi-Co-Sn系合金層と約20%Sn-Pb系合金被覆層(g/m^2)及び表面にPb被覆層を $43.8 g/m^2$ を有する合金被覆メッキ鋼板を得た。

表 1 本発明のPb-Sn系合金メッキ鋼板の性能

	塩水噴霧試験による耐食性		ガソリンタンクを対象とした腐食促進試験		アルコール燃料を対象とした腐食促進試験		半田性
	S.S.T 72時間	S.S.T 168時間	ガソリン(7部)+1%NaCl水(3部) 試験期間 3ヶ月	腐食促進液 (ブローバイカス含有成分) 7日間	ガソリン(8.9部)+メチールアルコール(1部) +水(0.1部) 試験期間 6ヶ月	ガソリン(8.9部)+エチルアルコール(1部) +水(0.1部) 試験期間 6ヶ月	
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	×	×	△	×	×	×	◎
比較例2	×	×	△	×	×	×	◎
比較例3	◎	○~△	◎	△	○~△	○~△	◎

(注) 1. ◎…非常に良好、○…良好、△…やや劣る、×…劣る。
 2. * 試験材を絞り比2で角筒絞りを行なつて、作成した容器に各腐食液を充填後密封テスト。
 3. *** (ホルムアルデヒド30ppm+SO₄²⁻5.0ppm+NO₃⁻200ppm+Cl⁻10ppm)含有液…ブローバイガス排液中成分を基にして作成
 4. フラックス(ロジンアルコール)、半田6/4半田を各々用い、半田300mgの $300^\circ C$ で30秒間保定後の半田拡がり面積の測定により評価

比較例

冷延鋼板を表面清浄化処理後、

11

Pb(BF ₄) ₂	350g/l
Sn(BF ₄) ₂	40g/l
FreeHBF ₄	45g/l
にかわ	0.5g/l

かかるメッキ浴を用いて合金メッキ法により得た
Pb-20%Snからなる被覆量5.0g/m²の
Pb-Sn系合金鋼板(比較例1)と市販の溶融

12

Pb-12.5%Sn系合金被覆鋼板(比較例2)
を用いた。又、実施例1に於いてNiメッキを施
さない場合のPb-Sn系合金メッキ鋼板(比較
例3)も併せ性能評価を行なつた。性能試験結果
を表1に示すように、本発明の製造法によるPb
-Sn系合金被覆鋼板は性能、特に耐食性に著し
く優れていた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.